ChinaXiv合作期刊

第 28 卷 第 1 期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.1
2016年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2016

微量CaO对AZ81镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响

陈晓亚[1] 李全安[1,2] 陈 君[1,2] 蒋慧珍[1] 周 耀[1]
1. 河南科技大学 材料科学与工程学院 洛阳 471023;
2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心 洛阳 471023

摘要: 利用静态失重法、电化学测试方法、结合SEM和XRD等方法,研究了CaO添加量为0,0.1%,0.5%和0.9%(质量分数)的AZ81镁合金显微组织和耐腐蚀性能。结果表明:当CaO的添加量为0.5%时,合金的晶粒得到明显细化,合金主要由α-Mg基体和$Mg_{17}Al_{12}$相组成,同时在合金中生成了新相Al_2Ca和Mg_2Ca;随着CaO添加量的增加,AZ81镁合金在3.5%(质量分数)NaCl溶液中的腐蚀速率先降低后升高,自腐蚀电位先升高后降低,自腐蚀电流密度先减小后增大,当CaO的添加量为0.5%时合金的腐蚀速率和自腐蚀电流密度最小,自腐蚀电位最高,耐腐蚀性能最好。

关键词: CaO AZ81镁合金 显微组织 耐蚀性能
中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)01-0068-05

Influence of Trace CaO on Microstructure and Corrosion Resistance of AZ81 Magnesium Alloy

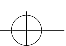
CHEN Xiaoya[1], LI Quan-an[1,2], CHEN Jun[1,2], JIANG Huizhen[1], ZHOU Yao[1]

1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals of Henan Province, Luoyang 471023, China

Abstract: Effect of the addition amount of CaO (0, 0.1% 0.5% and 0.9% (mass fraction) respectively) on the microstructure and corrosion resistance of AZ81 Mg-alloy was studied by means of scanning electron microscopy, XRD, static mass loss and electrochemical measurement. The results show that: when the CaO amount was 0.5%, the grains of the alloy are refined obviously; the alloy is mainly composed of α-Mg matrix and $Mg_{17}Al_{12}$ phase and there are also new phases Al_2Ca and Mg_2Ca generated in the alloy; along with the increase amount of CaO addition the corrosion rate of AZ81 Mg-alloy in 3.5%NaCl solution increases firstly and then decreases, while the free corrosion potential rises firstly and then falls, in the contrast the free corrosion current density of the alloy reduces firstly and then rises; when the addition amount of CaO was 0.5% the free corrosion rate and corrosion current density of the alloy are the smallest and the corrosion potential is the highest, therefore, the alloy possesses the best corrosion resistance property.

定稿日期: 2015-08-24
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51171059),河南省高校科技创新团队支持计划项目 (2012IRTSTHN008),河南省基础与前沿技术研究计划项目 (102300410018)及河南科技大学第四届研究生创新基金项目 (CXJJ-ZR06) 资助
作者简介: 陈晓亚,男,1990年生,硕士生
通讯作者: 李全安,E-mail: q-ali@163.com,研究方向为高性能镁合金
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.207

chinaXiv:202303.10509v1



ChinaXiv合作期刊

Key words：CaO, AZ81 magnesium alloy, microstructure, corrosion resistance

chinaXiv:202303.10509v1

1 前言

镁合金是新型轻质金属结构材料，具有高的比强度、比刚度和比弹性模量，良好的导热、铸造和机加工性能等优点，在汽车制造业、电子产品、交通运输业、航空航天、国防军工等领域具有重要的应用价值和前景[1-3]。

镁铝合金是目前使用最广泛的镁合金体系之一，然而由于镁铝合金耐蚀性差，严重限制了镁铝合金的大规模应用和发展[4]。合金化是改善镁铝合金的耐蚀性能普遍采用方法，添加少量的Ca对镁铝合金的耐蚀性有一定的影响，Ca会细化$Mg_{17}Al_{12}$相，抑制$Mg_{17}Al_{12}$相的生长，并形成富含Ca的网状共晶相，网状共晶相电位负于$Mg_{17}Al_{12}$相，与基体的电位差减小，减轻了合金的微电偶腐蚀，提高合金的耐蚀性[5-8]。但由于Ca比较活泼，通常以Mg-Ca中间合金的形式储存和加入，进而提升了合金的成本。近年来，有学者尝试利用CaO取代Ca，添加到镁铝合金中，来探寻更加低成本的提高镁合金性能的方法。Ha等[9]通过显微组织观察、燃烧测试和相分析来研究Ca和CaO对纯镁的影响，研究结果表明随着添加量的增加纯镁的阻燃作用增强，晶粒被细化，XRD和EDS的结果表明，添加到纯镁中的CaO被还原为Ca。在纯镁中加入0.1%的CaO就可以通过还原机制形成Mg_2Ca相，而Ca需要超过1.35%时才能与镁形成Mg_2Ca相。此外还发现添加CaO的纯镁铸造时还可以用氮气来充当保护气，其燃点与环境气氛下大致相同。Lee等[10]研究了AZ31-0.3%Ca和AZ31-0.3%CaO镁合金的高温氧化行为，在大气中氧化的过程中两种实验合金的表面形成了很薄的富含CaO的氧化层，这层氧化层能有效地阻止合金的进一步氧化，添加到合金中的CaO和Ca均与合金中的Al形成了Al_2Ca相分布于晶界。由以上研究可知CaO具有价格更加低廉、易于存放和添加等优点，具有很好的研究和应用潜力。AZ81镁合金的耐蚀性能较差，目前关于提高AZ81镁合金耐蚀性能的研究还比较少，本文以AZ81镁合金为基体，添加微量的CaO，研究微量CaO对AZ81镁合金显微组织和耐蚀性能的影响。

2 实验方法

实验所熔炼的合金成分如表1所示，本实验所选用的原料为纯Mg锭、纯Al锭、纯Zn粒和CaO粉末，为避免引入合金中杂质，镁锭和铝锭都要进行去氧化皮处理，在熔炼前对原料清洗去油污。合金熔炼在具有CO_2+SF_6 (体积分数为99∶1) 混合气体保护下的电磁感应炉中进行，电磁感应炉的额定功率为40 kW，型号：ZGJL-0.01-40-4，熔炼工艺：先把纯Mg锭和纯Al锭放入刚玉坩埚，待合金完全熔化后，再将锌粒和CaO粉末投入熔融金属液中，在710 ℃下保温5 min，然后浇注到金属型模具中，浇注方式采用底注式，获得实验所需的合金铸锭。实验合金在数显箱式电阻炉中410 ℃固溶16 h，恒温鼓风干燥箱200 ℃人工时效20 h。

腐蚀试样尺寸为ϕ 15 mm×5 mm，实验合金的腐蚀溶液为3.5%的NaCl溶液，温度为室温，腐蚀时间12 h，腐蚀后试样经无水乙醇清洗，然后烘干，在分析天平上称取试样腐蚀前后重量，按照下式计算合金腐蚀速率：

$$K = 24(W_0 - W)/(s \cdot t) \qquad (1)$$

式中：K为腐蚀速率 ($mg \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)；$W_0$和$W$为试样腐蚀前后的质量 (g)；$s$为试样表面积 ($cm^2$)；$t$为腐蚀时间 (h)。

实验合金的电化学极化曲线是在CHI660C型电化学工作站中进行测试，采用石墨电极为对电极、饱和的甘汞电极为参比电极、试样为工作电极的三电极体系，用盐桥连接工作电极和参比电极。采用动电位扫描法对合金进行极化曲线的测定，扫描速度为5 mV/s，扫描电位范围是−2~−1 V。

用D8 ADVANCE型X射线衍射仪 (XRD) 对实验合金物相和腐蚀产物进行分析，扫描速率为2°/min。采用JSM-5610LV扫描电镜 (SEM) 对合金晶粒大小、微观组织、腐蚀形貌进行观察和分析。

3 实验结果及分析

3.1 合金XRD分析

图1为不同CaO添加量 (分别为0、0.1%、0.5%、0.9%，质量分数)的固溶时效态AZ81镁合金的XRD谱。由图1可以看出，不含CaO的AZ81镁合金主要

表1 实验合金的设计化学成分

Table 1 Chemical compositions of the alloys

(mass fraction / %)

Alloy	Al	Zn	CaO	Mg
AZ81-0CaO	8.0	1.0	0	Bal.
AZ81-0.1CaO	8.0	1.0	0.1	Bal.
AZ81-0.5CaO	8.0	1.0	0.5	Bal.
AZ81-0.9CaO	8.0	1.0	0.9	Bal.

ChinaXiv合作期刊

由基体α-Mg和$Mg_{17}Al_{12}$相组成，加入CaO后，AZ81镁合金的显微组织中出现了Al_2Ca和Mg_2Ca两种新相，此时合金的显微组织由α-Mg基体和$Mg_{17}Al_{12}$相以及金属间化合物Al_2Ca和Mg_2Ca析出相组成。同时，还可以看出，随着CaO添加量的增加，AZ81镁合金中相的种类并没有发生明显变化。

3.2 显微组织分析

图2为不同CaO添加量(分别为0，0.1%，0.5%和0.9%)的AZ81镁合金经过固溶时效处理后的显微组织图片。由图2可知，固溶时效处理后的合金组织由α-Mg基体以及析出的第二相组成，晶界较为清晰。第二相主要沿晶界分布，少量的在晶粒内析出。

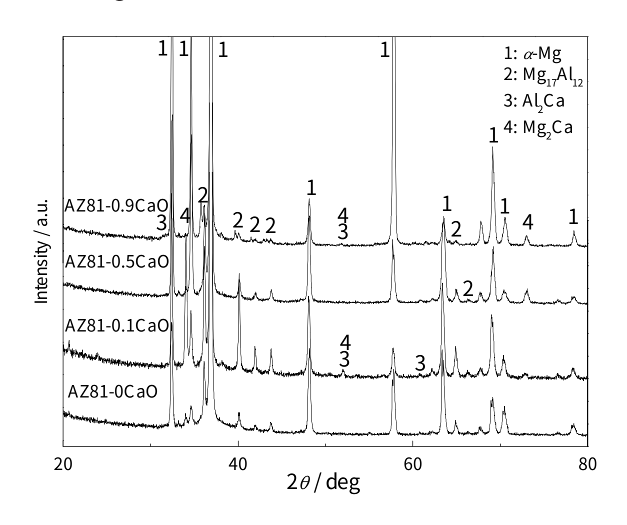


图1 AZ81-xCaO(x=0，0.1，0.5，0.9)合金的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of AZ81-xCaO(x=0, 0.1, 0.5, 0.9) alloys

从图2还可以看出，经过固溶时效处理后，不同的CaO含量对AZ81镁合金的晶粒大小和析出物的形态与分布影响明显。图2a是不含CaO的固溶时效态AZ81镁合金的显微组织，主要由α-Mg基体和沿晶界连续分布的β相组成。图2b是CaO添加量为0.1%的固溶时效态AZ81镁合金的显微组织，与图2a相比，晶粒变细小，β相减少，由连续分布变为断续分布。图2c是CaO添加量为0.5%的固溶时效态AZ81镁合金的显微组织，与图2b相比，晶粒明显更加细化，第二相变得更小，趋于均匀分布。图2d是CaO添加量为0.9%的固溶时效态AZ81镁合金的显微组织，与图2b，c相比，晶粒明显长大，析出物粗化且分布不均匀。这是因为Al_2Ca相和Mg_2Ca相数量增多尺寸增大并有偏聚趋势，这也是合金组织变得粗大的主要原因。通过对比可知，图2c中合金晶粒最为细小，并且析出物均匀弥散分布，这将对提高合金的耐腐蚀性能特别有利。

综合4种组织可知，随着CaO含量的增加，合金的显微组织得到一定程度的细化，析出的第二相先减少后增多并且呈现偏聚的趋势。结合合金的物相分析结果可知，在合金中添加了CaO后，组织中形成了Mg_2Ca相和Al_2Ca相。CaO与Mg和Al发生反应，一方面使β相减少而且可以作为α-Mg的有效形核核心，促使合金凝固时能够在较小的过冷度条件

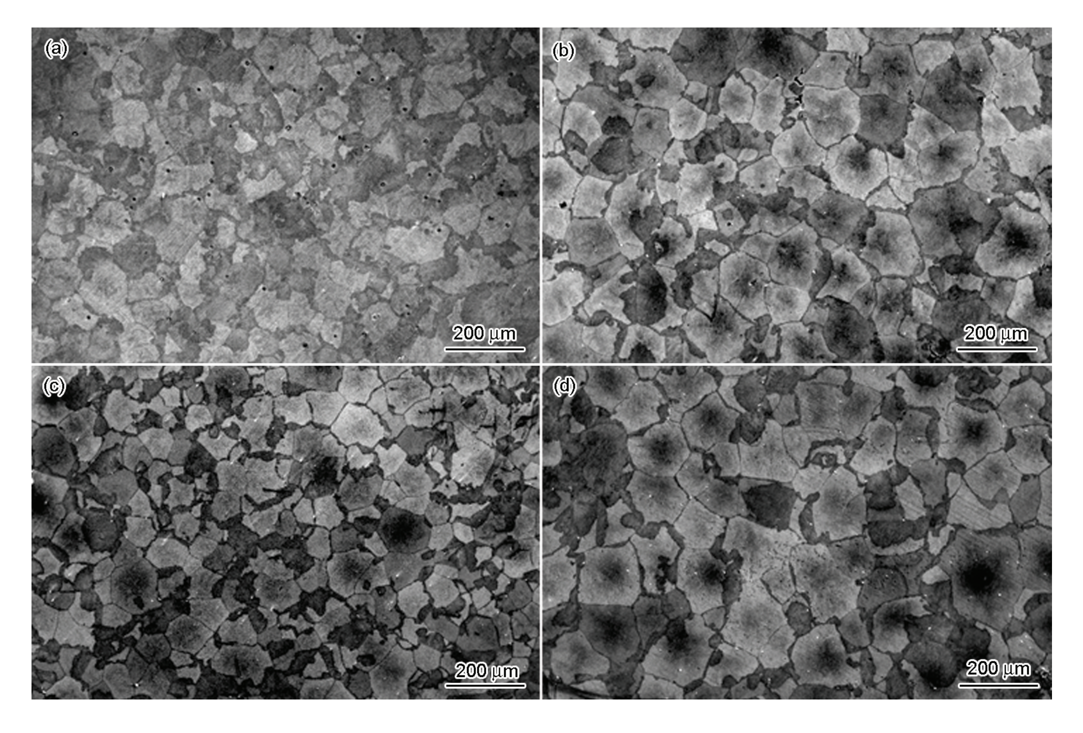


图2 AZ81-xCaO合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of AZ81-0CaO (a), AZ81-0.1CaO (b), AZ81-0.5CaO (c) and AZ81-0.9CaO (d) alloys

chinaXiv:202303.10509v1

ChinaXiv合作期刊

下形核，起到细化基体显微组织的作用。另一方面，Mg_2Ca相和Al_2Ca相熔点高，在合金凝固过程中优先析出，可作为$Mg_{17}Al_{12}$相形核的核心，形成富含Ca的$Mg_{17}Al_{12}$相，比$Mg_{17}Al_{12}$相腐蚀电位更负，提高合金的耐蚀性能。但是，随着CaO含量的不断增加，Al_2Ca相和Mg_2Ca相数量增多尺寸增大并有偏聚趋势。

3.3 实验合金腐蚀速率

根据公式 (1) 计算合金的腐蚀速率，结果如表2所示。由表2可知，不添加CaO的镁合金AZ81的腐蚀速率最大，随着CaO含量的增多腐蚀速率先减小后增大。其中，AZ81-0.5CaO合金的腐蚀速率最小，也就是说它的耐腐蚀性能最好。但当CaO含量增加到0.9%时，其腐蚀速率比AZ81-0.5CaO镁合金又有所升高。这说明CaO的添加量不是无限的，而是适量的。

表2 AZ81-*x*CaO合金在3.5%NaCl腐蚀液中的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rates of AZ81-*x*CaO alloy in 3.5% NaCl corrosion fluid

Alloy	(W_0-W) / g	K / mg·cm^{-2}·d^{-1}
AZ81-0CaO	0.1824	61.9618
AZ81-0.1CaO	0.1468	49.8684
AZ81-0.5CaO	0.0212	7.2017
AZ81-0.9CaO	0.0298	10.1231

表3 AZ81-*x*CaO合金的极化曲线数据

Table 3 Polarization curve datas of AZ81-*x*CaO alloys

Alloy	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}
AZ81-0CaO	−1.678	4.391×10^{-3}
AZ81-0.1CaO	−1.644	2.824×10^{-3}
AZ81-0.5CaO	−1.639	2.524×10^{-3}
AZ81-0.9CaO	−1.658	2.628×10^{-3}

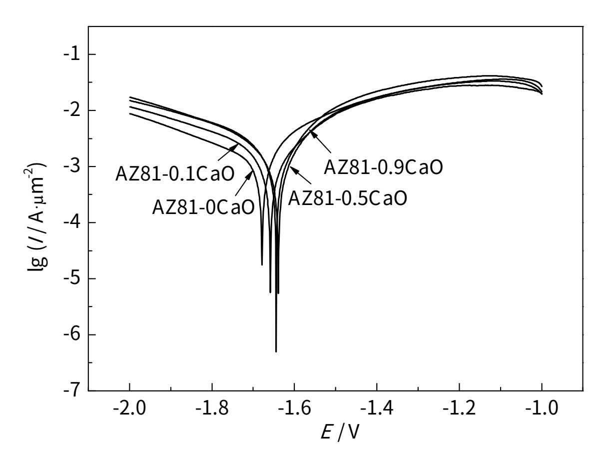


图3 AZ81-*x*CaO合金在3.5%NaCl腐蚀液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of AZ81-*x*CaO alloys in 3.5% NaCl corrosion fluid

3.4 实验合金极化曲线

图3是AZ81+xCaO合金在3.5%NaCl腐蚀液中的极化曲线。由图3可知，实验合金的极化曲线走势基本一致，CaO的加入在合金中形成高熔点的Al_2Ca相，且Ca具有比Mg更负的电位，所以在形成腐蚀电池时，Al_2Ca相作为阳极，α-Mg基体作为阴极，使AZ81镁合金形成阴极保护，降低实验合金的腐蚀速率，进而提高了合金的耐蚀性能。微量CaO的加入使AZ81镁合金的腐蚀电位正向移动，当CaO的加入量为0.5%时，合金的腐蚀电位最正，最耐腐蚀。对图3极化曲线数据进行拟合，结果如表3所示，添加CaO合金的腐蚀电位和电流密度都小于AZ81镁合金，实验合金的腐蚀速率与自腐电流密度成正比关系，这也说明了，CaO的加入有利于提高AZ81镁合金的耐腐蚀性能。

3.5 实验合金腐蚀形貌

图4为AZ81-*x*CaO (x=0，0.1，0.5，0.9) 镁合金在浓度为3.5%的NaCl溶液中腐蚀12h后的微观腐蚀形貌。由图4可知，未添加CaO的AZ81镁合金腐蚀最为严重，有非常大的腐蚀产物和较深的腐蚀坑，以及较深的腐蚀裂纹。随着CaO添加量的增加，合金的耐蚀性能逐渐得到改善，当CaO添加量为0.5%时，合金的表面相对平整，只有较小的颗粒状腐蚀产物，腐蚀程度最轻。但当CaO添加量为0.9%时，腐蚀程度又进一步深化。综上所述，合金的微观腐蚀形貌的差异和腐蚀速率相一致。

镁合金中添加适量的CaO后，一方面使得α-Mg的晶粒得到显著的细化，促进了元素在镁合金中的均匀分布，减少了有害元素及气孔的量。另一方面，合金中新生成的Mg_2Ca和Al_2Ca相，在晶界和晶内弥散分布，能够有效阻碍α-Mg相的腐蚀，使腐蚀难以向更深处扩展，从而提高了合金的耐腐蚀性能。但过量的CaO增加了组织的不均匀性，恶化了合金的耐腐蚀性能。

3.6 实验合金腐蚀产物

图5为AZ81-0.9CaO镁合金表面腐蚀产物的XRD谱。其中，图5a为腐蚀前的物相，图5b为腐蚀后的物相。对比可得，AZ81-0.9CaO合金在NaCl溶液中腐蚀12 h后的腐蚀产物主要由$Mg(OH)_2$组成。一般来说镁合金在NaCl腐蚀液浸泡时表面极不稳定，易发生腐蚀，从化学角度分析主要生成MgO，但若进行较长时间的浸泡，MgO非常容易形成性能更

chinaXiv:202303.10509v1

ChinaXiv合作期刊

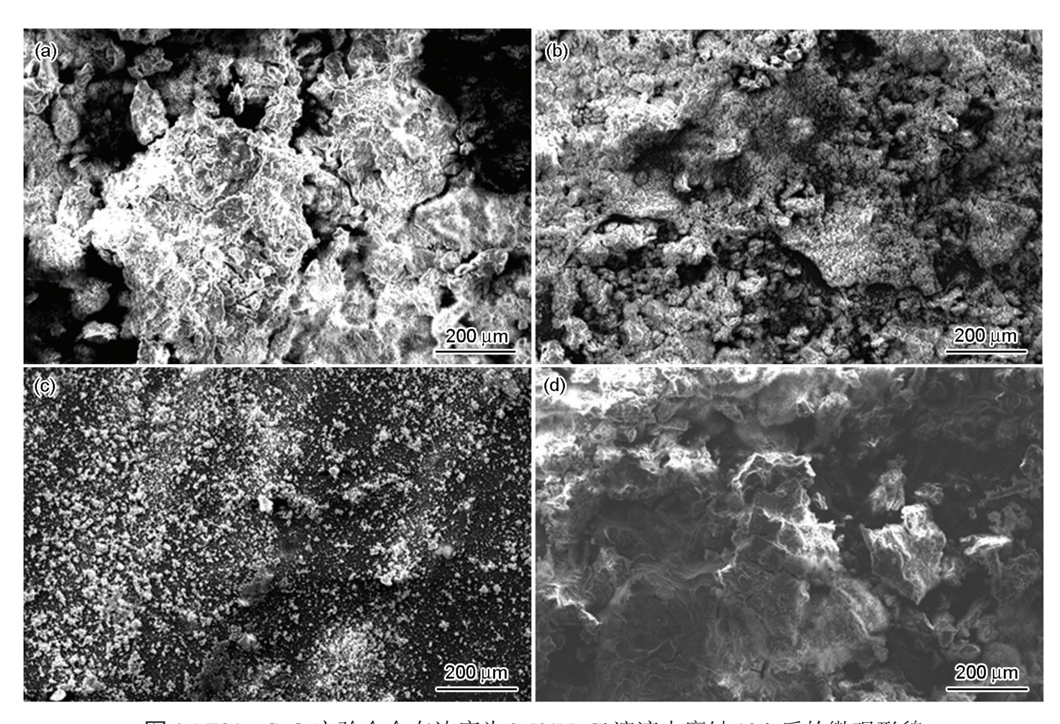


图4 AZ81-*x*CaO 实验合金在浓度为3.5%NaCl溶液中腐蚀12 h后的微观形貌

Fig.4 Microstructures of AZ81-0CaO (a), AZ81-0.1CaO (b), AZ81-0.5CaO (c) and AZ81-0.9CaO (d) alloys in 3.5%NaCl solution corrosion after 12 h

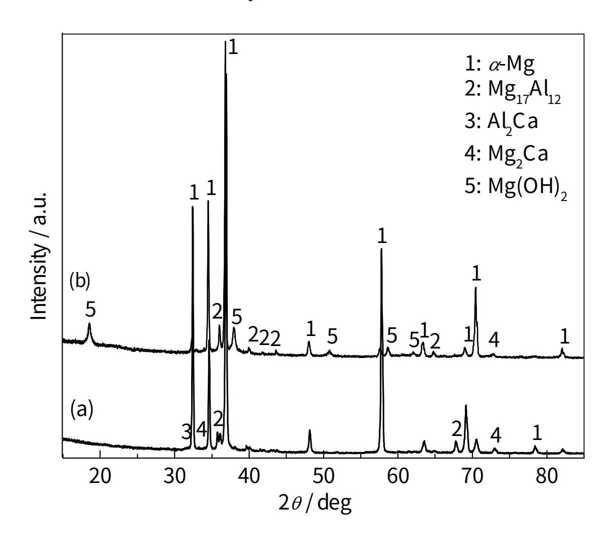


图5 AZ81-0.9CaO合金表面腐蚀产物的XRD谱

Fig.5 SRD spectra of surface corrosion products of AZ81-0.9CaO alloy before (a) and after (b) corrosion

稳定的腐蚀产物$Mg(OH)_2$。

4 结论

(1) 镁合金AZ81中加入适量的CaO后，可以有效改善合金固溶时效态组织，细化晶粒，并生成Al_2Ca相和Mg_2Ca相。

(2) 微量CaO的加入提高了AZ81镁合金的自腐蚀电位，减小了合金的自腐蚀电流密度，提高了合金的耐腐蚀性能；当CaO的添加量为0.5%时合金的腐蚀速率和自腐蚀电流密度最小，自腐蚀电位最高，耐腐蚀性能最好。

参考文献

[1] Wang F, Li J B, Liu J, et al. Influences of Ca and Y addition on the microstruture and corrosion resistance of vacuum die-cast AZ91 alloy [J]. Acta Metall. Sin., 2014, 27(4): 609

[2] 刘红霞, 梁金, 章珏等. 微量稀土Sm对AZ91D显微组织和腐蚀性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 43

[3] Feng C, Li M Z, Hou Y, et al. Effect of Ca on corrosion resistance behavior of as-cast AZ91 magnesium alloys [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2015, 44(1): 41

[4] 张靖, 冯义成, 王琴等. 不同Ca和Nd含量对Mg-6Al合金耐蚀性能的影响 [J]. 特种铸造及有色金属, 2015, 35(4): 430

[5] 张清, 李全安, 井晓天等. 钇在耐热镁合金中的应用 [J]. 稀土, 2011, 32(2): 71

[6] 李肖丰, 李全安, 陈君等. Ca含量对AZ61-1.2Y镁合金耐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1466

[7] 曹永亮. Ca对AZ40M、ZK61M镁合金铸态组织和力学性能的影响 [J]. 有色金属加工, 2014, 43(6): 22

[8] 钮洁欣, 徐乃欣, 张承典等. 碱土金属钙和锶对镁合金耐蚀性的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(1): 1

[9] Ha S H, Lee J K, Jo H H, et al. Behavior of CaO and calcium in pure magnesium [J]. Rare Met., 2006, 25: 150

[10] Lee D B. High temperature oxidation of AZ31+3wt.%Ca and AZ31+3wt.%CaO magnesium alloys [J]. Corros. Sci., 2013, 70: 243

chinaXiv:202303.10509v1

